

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-106529

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

D21H 13/14

(21)Application number : 08-276906

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1996

(72)Inventor : TSUCHIDA MINORU

(54) SEPARATOR FOR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To maintain the electrolyte holding capability even in the case of use for a long time, and to prevent the deterioration of battery characteristic by oxidizing a porous sheet, which is obtained by mixing polyolefin group synthetic pulp and short fibers made of polyolefin for wet extraction, with permanganate.

SOLUTION: Polyolefin group synthetic pulp at 30-95wt.% and short fibers made of polyolefin at 5-70wt.% are mixed with each other, and a porous sheet is obtained by wet extraction. The porous sheet is dipped in the solution, in which permanganate is dissolved, and heated for oxidization. The oxidized porous sheet has hydrophilic stability for a long time, and this porous sheet is chemically stabilized in relation to the electrolyte so that the impure material is not discharged in the electrolyte. With this structure, even in the case of use for a long time, electrolyte holding capability is maintained, and deterioration battery characteristic can be prevented.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-106529

(43)公開日 平成10年(1998) 4月24日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 M 2/16

H 0 1 M 2/16

P

D 2 1 H 13/14

D 2 1 H 5/20

B

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平8-276906

(22)出願日 平成8年(1996) 9月30日

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 土田 実

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74)代理人 弁理士 竹内 守

(54)【発明の名称】 電池用セバレータ

(57)【要約】

【課題】 耐熱アルカリ性、親水性、電解液との親和性や保液性に優れ、充電時に酸素ガスの透過性がよい、電池用セバレータを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系合成バルブと、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とが湿式抄造法により混抄された多孔性シートであって、過マンガン酸塩による酸化処理がなされている電池用セバレータ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系合成バルブと、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とが、湿式抄造法により混抄された多孔性シートであって、過マンガン酸塩により酸化処理がなされていることを特徴とする電池用セバレータ。

【請求項2】 ポリオレフィン系合成バルブを30～95重量%と、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維を5～70重量%とを用いた請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項3】 ポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長が0.5～3mmで、濾水度6秒/g以下である請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項4】 ポリオレフィン系合成バルブと、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維が熱融着により相互に接合されている請求項1記載の電池用セバレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用セバレータに関し、特にニッケル-カドミウム、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用のセバレータに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来のアルカリ二次電池用セバレータとしては、ナイロン等のポリアミド繊維からなる不織布が用いられてきた。しかし、ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータは、充電時に発生する酸素ガスにより酸化劣化するという大きな欠点があり、更に、電池内の温度が充放電により80℃付近まで上昇するため、このセバレータはアルカリ性電解液と反応して劣化し、強度が大きく低下するので耐熱アルカリ性に劣るという問題点を有している。このようなポリアミド繊維を用いた電池用セバレータの欠点を改善するため、より化学的に安定なポリエチレン等のポリオレフィン系繊維を用いたセバレータが提案されている。しかし、ポリオレフィン系セバレータは、耐熱アルカリ性には優れているものの、ポリアミド系セバレータに比べると親水性が悪いため、電解液との親和性や保液性に劣り、更に、充電時に発生する酸素ガスの透過性が悪く、密閉型電池では、充電時に電池の内圧が上昇し、破裂する危険性があるという問題点がある。このようなポリオレフィン系繊維を用いたセバレータの欠点を改良するために、低温酸素プラズマ処理による親水化処理、界面活性剤の含浸、親水性のエチレンビニルアルコール共重合体を鞘成分とし、ポリオレフィン系を芯成分とする複合繊維をセバレータの構成繊維に使用する等の方法で電解液との親和性の向上が試みられている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、低温酸素プラズマ処理で親水化されたセバレータは、その親水化効果

が経時的に減少し失われる。また、界面活性剤を含浸したセバレータは、使用中に界面活性剤がセバレータから脱離し、親水性が失われるためセバレータの電解液保持能が大きく低下し、更に、脱離した界面活性剤が電池特性を大きく低下させる。また、エチレンビニルアルコール共重合体は、アルカリ性電解液と反応し、強度劣化やその分解生成物が電池特性を劣化させるという問題点がある。従って、ポリオレフィン系セバレータを使用するにあたり、長期間使用しても電解液保持能が失われずに、かつ、電池特性を劣化させないように、不純物を電池内に流出させず、また、電解液と反応し分解生成物を生じないような新しい親電解液化処理方法が要求されている。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記のような問題点を解決するために、鋭意検討した結果なされたもので、ポリオレフィン系合成バルブと、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とを混合して、湿式抄造法により得られた多孔性シートであって、過マンガン酸塩で酸化処理してなるセバレータが、長期間使用しても電解液保持能が失われず、かつ、電池特性を劣化させないことを見出した。ここに用いられる多孔性シートは、ポリオレフィン系合成バルブを30～95重量%、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維を5～70重量%とした場合が好ましい。またポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長は0.5～3mmで、濾水度6秒/g以下が好ましく、更にポリオレフィン系合成バルブと、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とは相互に熱融着により接合されているものが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。一般に電池用セバレータを構成する多孔性シートには、合成繊維を乾式法や湿式法などによりシート化した不織布を用いることができるが、特に、本発明ではポリオレフィン系合成バルブとポリオレフィン系樹脂からなる短繊維を混合して、湿式抄造法によりシート化した多孔性シートが、薄さ、地合、経済性等の点で優れており、これを基礎材料として過マンガン酸塩で酸化処理してなるものである。

【0006】ポリオレフィン系合成バルブは、ポリエチレンあるいはポリプロピレンからなり、その形態は叩解した木材バルブと類似であり、単繊維が枝分かれし、フィブリル化している。本発明の電池用セバレータを構成するポリオレフィン系合成バルブの配合率は、前記したように30重量%～95重量%が好ましい。ポリオレフィン系合成バルブの配合率が30重量%未満では湿紙強度が弱く、抄造性が低下するため、シートの厚みを薄くすることが困難である。また、湿紙を乾燥させるドライヤーパートが多筒式ドライヤーの場合には、配合率50重量%以上が特に好ましい。また、ポリオレフィン系合

成バルブの配合率が95重量%を超えた場合は、混抄される短繊維が少な過ぎ、好ましい保液性が得られにくい。なお、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維の配合率については、上記のバルブの配合率とは逆の理由が成り立つ。

【0007】本発明のポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長は、0.5～3mm、濾水度(TAPPI T 221により測定)は6秒/g以下が好ましい。ポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長が0.5mm未満の場合は、抄造時に繊維がワイヤーを通過するため、歩留りが悪くなり、また、湿紙強度も弱くなる。平均繊維長が3mmを超えて大きい場合は、繊維の分散性が低下し、地合不良の原因となる。また、濾水度が6秒/gより大きい場合は、湿紙の水分量が多くなるので乾燥等に時間がかかり生産性が低下する。なお、本発明の電池用セバレータにおいては、1種あるいは特性の異なる2種以上のポリオレフィン系合成バルブを混合して用いることができる。

【0008】ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維(ステープル状の短繊維)は、ポリエチレンあるいはポリプロピレンからなるが、その形態は、単一成分や、芯部分にポリプロピレンを有し、鞘部分にポリエチレンを配置した鞘芯型複合繊維、ポリエチレンとポリプロピレンを交互に配置し、後に分割工程で極細繊維に分割する分割型複合繊維など湿式不織布に一般に用いられる繊維を用いることができる。

【0009】多孔性シートを得る方法は通常の製紙に用いられる湿式抄造装置を使った湿式抄造方法が用いられる。即ち原料繊維であるポリオレフィン系合成バルブの規定量と、ポリオレフィン系樹脂からなる短繊維の規定量を、水中で攪拌、混合離解し、好ましくは固形分濃度が0.5%以下になるように濃度調整した分散液を、長網式、短網式あるいは円網式等のワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水シート化し、その後、ヤンキードライヤーや多筒式ドライヤー等の乾燥パートで乾燥して紙状物を得る方法である。

【0010】本発明の電池用セバレータは、ポリオレフィン系合成バルブを用いているので、十分な湿紙強度を有するものであるが、さらに湿紙強度を向上するために必要によりPVA繊維やポリオレフィン系の複合繊維を補助繊維として若干添加使用することも可能である。また、通常製紙に用いられている顔料、染料、耐水化剤、サイズ剤、紙力向上剤等の添加剤を配合してもよい。

【0011】本発明の湿式抄造法により得られる多孔性シートは、乾式法に比べて厚みが薄く、地合が良好で細孔径の分布が均一なシートが得られるため、ガス透過性が良好で電池の容量を大きくすることができる。更に、本発明の湿式抄造法により得られる多孔性シートは、構成する短繊維同士を熱融着させることによりシート全体の強度を大幅に向上させることが必要である。このよう

な熱融着は、抄造装置のドライヤーの加熱温度の利用や熱カレンダー等の加熱圧着装置を用いて行なうことができる。

【0012】本発明で用いる過マンガン酸塩は、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸カルシウム、過マンガン酸銀、過マンガン酸カドミウム、過マンガン酸リチウム、過マンガン酸セシウム、過マンガン酸バリウム、過マンガン酸ナトリウム、過マンガン酸マグネシウム、過マンガン酸ルビジウム、等の塩類が適用され、これを1種あるいは2種以上を混合して用いることができる。

【0013】本発明の多孔性シートに対して酸化処理を施すには、前記過マンガン酸塩を、0.01重量%から10重量%、好ましくは0.1重量%から3重量%の濃度に溶解した溶液中に多孔性シートを浸漬し、加熱することにより行なう。処理時間は過マンガン酸塩の濃度と加熱温度の組み合わせにより異なり、また、処理対象の多孔性シートの厚さ、密度、処理する数量などにも影響される。一般には、過マンガン酸塩の濃度が高く、加熱温度が高いほど処理時間は短くなるが、酸化反応の制御が困難になる。つまり、酸化処理により、多孔性シート表面は、酸化されてカルボキシル基などの親水性基が導入されるが、同時に、高分子鎖の切断等のエッチング現象が生じ、シート強度が低下するので、総合的に判断して酸化処理条件を決定する必要がある。

【0014】また酸化処理の効果を挙げるためには、過マンガン酸塩溶液に、硫酸等を添加して酸性となし、あるいは苛性アルカリ等を添加してアルカリ性として用いることができる。このようにして酸化処理された多孔性シートは親水性の経時的安定性に優れ、電解液に対しても化学的に安定で、かつ不純物を電解液中に放出することがないので、長期間使用しても電解液保持機能が失われず、かつ、電池特性を劣化させないセバレータが得られる。

【0015】以下本発明を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の試験方法及び湿式抄造方法は以下に記載のとおりである。

【0016】(1)電解液保持機能(保液率)：水分平衡状態の試料片(質量 W_0)を30重量%の水酸化カリウム水溶液中に室温で浸漬し、アルカリ水溶液を十分吸収させた後、液中から引き上げて10分後の質量(W_1)を測定し、次式により算出する。保液率(%) = $[(W_1 - W_0) \div W_0] \times 100$

【0017】(2)吸液高さ(親水性)：25mm幅の試料片を垂直に吊り下げ、下端を30重量%の水酸化カリウム水溶液中に接触させる。そして、3分間で上昇した液面の高さを測定する。

(3)親水性の持続性試験：試験片を30重量%の水酸化カリウム水溶液中に室温で10日間浸漬した後、水で十分洗浄し乾燥させ、吸液高さや保液率を測定する。

【0018】(4)容量保液率(自己放電)の評価：S

u b C形のニッケルカドミウム二次電池を作成しセバレータの自己放電に与える影響について評価した。ニッケル極は、公知の発泡式ニッケル極（厚さ0.7mm、幅3.3cm、長さ17cm）を用いた。カドミウム極は、公知のペースト式カドミウム（幅303cm、長さ20cm）を用い、ガス吸収能を向上させるため電極表面にニッケルメッキを施した。また、リード板を極にスポット溶接した。セバレータは、負極の両面に配して構成したので、約40cmの長さを用いた。なお、負極に放電補償容量を保持させるために、対極にニッケル板を用いて、 $14A/dm^2$ の電流密度、時間5分、電解浴に比重1.15の水酸化カリウム水溶液、温度25℃の条件で充電した。電解液は、比重1.22の水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウム25g/Lを溶解させて用いた。公称容量は2.3Ahである。前記のように作成した電池を25℃、0.3Cの条件で容量の150%まで充電した後、60℃で10日間放置した。その後25℃まで温度を戻し、0.2Cで放電を行ない容量保持率を測定した。

【0019】＜湿式抄造方法＞10リットルの水を入れたポリバケツ中に往復回転式アジテータの羽根を入れて攪拌し、この中に短繊維化した原料繊維50gを投入し10分間混合、離解、分散した。途中界面活性剤（丸菱油化学工業社製 商品名DPM-20）を対原料0.3%添加し、終了時、合成粘剤（ポリエチレンオキサイド：製鉄化学工業社製 商品名アルコックス）を対原料1%添加し、抄造原料を調整した。この分散液から規定量を採取しTAPPIに規定する標準手漉装置を用いてウェットシートを作成した。その後プレス脱水を行ない、125℃に加熱調整したヤンキー式ドライヤを用いて乾燥し、厚み約100μmのシートを得た。

【0020】実施例1

ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名SWP E620平均繊維長1.3mm）70重量%とポリオレフィン系樹脂からなる短繊維（チッソ社製 商品名ESCからなる鞘芯型複合繊維；2de×5mm）30重量%の配合物を前記条件で湿式抄造し多孔性シートを得た。そして、この多孔性シートを酸性の過マ*

ンガン酸カリウム（和光純薬社製）の1%水溶液中に含浸し、100℃で10分間加熱処理した後、洗浄乾燥し、本発明の電池用セバレータを製造した。

【0021】実施例2

実施例1で用いたポリエチレン合成バルブ50重量%と、ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名SWP UL410 平均繊維長0.9mm）20重量%と、実施例1で用いたポリオレフィン系樹脂からなる短繊維30重量%を実施例1と同一条件で抄造して多孔性シートを作成し、該シートに対して実施例1と同じ条件で酸化処理して本発明の電池用セバレータを得た。

【0022】比較例1

実施例1で抄造した多孔性シートを市販の界面活性剤（ポリエチレングリコールモノドデシルエーテル）の0.1%溶液中に浸漬した後乾燥して比較用の電池用セバレータを得た。

【0023】比較例2

実施例1で抄造した多孔性シートにサムコインターナショナル社製ブラズマ処理装置BP-1を用いて周波数13.56MHz、出力100W、処理時間1分の条件で酸素ブラズマ処理を施し、比較用の電池用セバレータを得た。

【0024】表1に実施例と比較例の電池用セバレータの評価結果を示す。これによれば本発明による実施例1及び2で得られた電池用セバレータは、比較例で得られたセバレータに比べて親水性の持続試験の前後において良好な保液率と親水性を維持することが確認された。すなわち、セバレータの親水性持続試験後の結果において、比較例1、比較例2で得られた電池用セバレータの親水性は、試験後大きく低下したのに対して、実施例1及び実施例2で得られた本発明の電池用セバレータは、試験後も良好な親水性を維持している。また、容量保持率の比較試験の結果は、実施例1及び実施例2で得られたセバレータが比較例1及び比較例2で得られたセバレータよりも高い容量保持率を示すことが確認された。

【0025】

【表1】

試 料	親水性の持続試験前		親水性の持続試験後		容量保持率 (%)
	吸液高さ (mm)	保液率 (%)	吸液高さ (mm)	保液率 (%)	
実施例1	80	420	75	400	85
実施例2	85	450	80	440	85
比較例1	60	300	0	200	65
比較例2	90	350	35	250	71

(5)

特開平10-106529

7

8

試験で明らかとおり、吸液高さ（親水性）や電解液保持性が高く、高い容量保持率を示すために電池の特性向

上に効果的である。